

Corres. to USP 4,721,649 and 4,725,494

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—71848

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 32 B 5/16  
3/14  
27/14  
C 08 G 18/65  
18/80  
C 08 L 75/04  
G 02 B 5/128

識別記号

庁内整理番号  
7603—4F  
6122—4F  
6921—4F  
C 7019—4J  
7019—4J  
7019—4J  
7036—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月23日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑭ 逆行反射性シート

⑯ 特 願 昭58—161197

⑰ 出 願 昭58(1983)9月1日

優先権主張 ⑱ 1982年9月2日 ⑲ 米国(US)  
⑳ 414574

㉑ 発 明 者 ルイス・クレメント・ベリスレ  
アメリカ合衆国ミネソタ州セン  
ト・ポール3エム・センター

(番地なし)

㉒ 出 願 人 ミネソタ・マイニング・アンド  
・マニユファクチュアリング・  
カンパニー

アメリカ合衆国ミネソタ州セン  
ト・ポール3エム・センター  
(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

逆行反射性シート

2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に不融性及び不溶性の状態へ反応して  
いる重合体層(14)に部分的に埋め込まれた透  
明微小球(13)の単層からなる逆行反射性シー  
ト(10)において、前記重合体層(14)がウ  
レタン又は尿素結合を有し、前記重合体層(14)  
が前記反応の前の段階で、熱の適用により軟化す  
ることができ、23℃、相対湿度50%で、本文  
中に記載した「タック・ローリング・ボール法」  
ASTRO-6に従って測定して約200cmより大きな  
ボール痕がり距離を示す段階を有することを特徴  
とする逆行反射性シート。

(2) 反応前の段階で重合体層がイソシアネート基  
が配合された重合体化合物からなり、然も遊離イ  
ソシアネート基の実質的部分が加熱によつて除去  
することのできる薬剤でマスクされていることを  
特徴とする前記第1項に記載の逆行反射性シート。

(3) 層(14)が重合体化合物のための結晶融点  
と、マスク剤の最低解温度との間の軟化点を  
有することを特徴とする前記第2項に記載の逆行  
反射性シート。

(4) 反応前の段階で、重合体層(14)が次の方  
法、即ち、

- (a) イソシアネート基の実質的部分が加熱によ  
つて除去できる薬剤によつてマスクされたイソ  
シアネート官能重合体化合物を与え、  
(b) 前記マスクされたイソシアネート官能重  
合体化合物へ架橋剤を添加し、前記架橋剤と前記  
マスクされたイソシアネート官能重合体化合物  
とを、前記マスクされたイソシアネート官能重  
合体の約1/3以下のマスク除去をするのに充分  
な時間、上昇した温度で反応させ、前記架橋剤  
と前記マスク除去されたイソシアネート官能重  
合体とを部分的に反応させ、  
(c) 前記反応を、均一な溶液が生ずる迄前記上  
昇させた温度に維持する、  
諸工程からなる方法によつて調製された重合体

化合物からなることを更に特徴とする前記第1項に記載の逆行反射性シート。

(5) マスキング剤がイソシアネート閉鎖剤2-ブタノキシムであることを更に特徴とする前記第4項に記載の逆行反射性シート。

(6) イソシアネート官能重合体とマスキング剤が、二重以上のニトリル官能基を有する環状ニトリル付加物中に配合されていることを特徴とする前記第4項に記載の逆行反射性シート。

(7) 架橋剤が三つ以上の活性水素基を有する結晶ポリオールからなる群から選択されていることを更に特徴とする前記第4項に記載の逆行反射性シート。

(8) 架橋剤がトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリトリール、トリメチロールプロパン及びトリメチロールエタンからなる群から選択されていることを更に特徴とする前記第7項に記載の逆行反射性シート。

(9) 架橋がマスクされたイソシアネート官能重合体化合物とイソシアネート三量化触媒からなるこ

(c) 前記透明結合剤材料の層(15)のカップ状表面に鏡状反射性層(16)を適用する、

諸工程からなる、特許請求の範囲第1項に記載のレンズを埋めた逆行反射性シート(10)の製造方法において、前記ビーズ結合組成物が、

(1) 遊離イソシアネート基の実質的部分が、加熱によつて除去することができる薬剤によつてマスクされているイソシアネート官能重合体化合物と、

(2) 架橋剤、

とからなることを特徴とする、逆行反射性シートの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、反射性透明球の単層を部分的に熱硬化重合体結合剤中に埋めたものからなる高反射率の逆行反射性(retroreflective)シートに関する。本発明は特に、熱硬化前のビーズ結合層が、熱の適用によつて軟化することができ、然もその軟化状態で比較的粘着性である特性をもつ均質なイソシアネート官能重合体被覆組

とを更に特徴とする前記第4項に記載の逆行反射性シート。

(10) (a) 未硬化の均一な重合体ビーズ結合組成物の層を担体ウェブ上に適用し、

(b) 前記未硬化ビーズ結合層(14)に対して一群の透明微小球を与え、

(c) 前記未硬化ビーズ結合層(14)の少なくとも外側層を、前記ビーズ結合層(14)を軟化するには充分であるが該層(14)を熱硬化する程高くない温度へ加熱し、前記微小球に、それら微小球(13)の密な単層を前記ビーズ結合層(14)中に部分的に埋めるのに充分な圧力を適用し、

(d) 前記ビーズ結合層(14)を前記層(14)を熱硬化するのに充分な温度へそれに充分な時間加熱し、

(e) 微小球(13)の単層を、それら微小球の周りにカップ状になつた側表面をもつように透明結合剤材料の層で覆つて、隔離層(15)を形成し、

成物からなつていようなビーズ結合層を用いて逆行反射性シートを製造することに関する。

今迄、数多くの逆行反射性シート製品が市販されてきた。典型的な例は鏡状反射性層と剥離可能な保護層をもつ接着剤で裏打ちされ、透明な熱硬化した上面被覆で表面が覆われた、熱硬化重合体ビーズ結合層中に埋めた小さな透明微小球の単層を特徴とする。そのようなシートは「埋込みレンズ」シートとして知られており、パームキスト

(Palmquist)その他による米国特許第2,407,680号によつて初めて教示された。そのようなシートは長い間大量に市販されてきており、概して使用者の満足が得られている。この一般的な満足にもかかわらず、そのシートの或る性質について改良することが望まれてきた。例えば今迄当分野で知られてきた逆反射性シートより大きな耐久性及び大きな耐候性をもつ逆行反射性シートを製造することが望まれている。更に、改良された反射性を有する逆反射性シートを与えることが望まれている。

本発明の逆行反射性シートは従来技術による逆行反射性シートより改良された物理的及び化学的性質を有する。シートの改良された逆行反射性は、特別な重合体ビーズ結合層によるものと考えられ、その結合層は未硬化の状態では熱の適用によつて軟化することができ、その軟化した状態で比較的非粘着性の特性を有する。このビーズ結合組成物は、ガラスビーズを適用した後、ウレタン及び（又は）尿素結合を有する実質的に不融性で不溶性の架橋ビーズ結合層を形成するように熱硬化されている。

本発明の逆行反射性シートは、従来法のシートのはとんどよりも大きな濃度の透明微細球をもつことができ、従つてほとんどの従来法のシートよりも大きな逆行反射性を有する。微細球の濃度が一層大きいのは、未硬化の軟化した重合体ビーズ結合層が非粘着性の熱可塑性である特性を示し、それによつて微細球の再配置が可能になり一層多くのビーズを単位面積中に押し込むことができることによる。

いた時、逆行反射性シートの性能に必須のものである。之迄、結晶質ポリオールはウレタン又は尿素結合を含む硬化重合体を調製するのに有用ではなかつた。なぜならそれらは実質的にアプロティック（aprotic）溶媒に不溶性であるからであり、それらはそのような重合体の製造に必要な溶剤系である。しかし、共願の米国特許出願 Serial 633,381 の方法は、アプロティック溶媒に対する結晶質ポリオール架橋剤の溶解度が小さい問題を解し、これらの架橋剤をウレタン及び（又は）尿素結合からなる硬化ビーズ結合層の合成に用いることができるようにしている。

本発明は実質的に不融性で不溶性の状態へ反応させた重合体層中に部分的に埋めた透明な微細球の単層からなる逆行反射性シートで、然も前記重合体層はウレタン又は尿素結合からなり、前記重合体層は前記反応の前に、熱の適用によつて軟化することができ、比較的非粘着性を有する段階を有する逆行反射性シートを与える。比較的非粘着性とは、重合体層の粘着性が、感圧テープ協会

当分野で一般に知られているビーズ結合材料は、それらの軟化即ち未硬化状態では粘着性である。一群のガラスビーズ即ち微小球につけると、これらの材料はビーズを単層ではなく多層状にくっつけてしまう傾向を有し、それらの粘着性のため単位面積当りのビーズの数を最大にするようにビーズを再配置させることができない。例えば米国特許第3,795,435号には、2部のポリウレタンから調製されたビーズ結合層を用いた逆反射性シートが記載されている。その特許はこのビーズ結合層が粘着特性を有することを述べている。従つて本発明の逆反射性シートの如き高い濃度で透明微小球をもつことはできないであろう。

更に本発明の熱的に硬化した重合体ビーズ結合層、特に架橋剤として低分子量結晶質ポリオールを用いたものは、衝撃抵抗、低温可撓性及び高温安定性、優れた伸び性、外部耐久性及び黄色化に対する抵抗性を含む優れた物理的性質を有する。外部環境に対して露出することによる外的耐久性及び黄色化に対する抵抗性は、特に外部用途に用

（The Pressure - Sensitive Tape Council）による「タック・ローリング・ボール法」（Tack Rolling Ball Method）に従つて23℃及び相対湿度50%で測定した時、約200cmより大きいことを意味する。参考のためここに記載する「タック・ローリング・ボール法」とは、接着性の低い感圧性組成物の粘着性又は接着性を決定する方法である。試験しようとする組成物をテープに塗布し、乾燥する迄約100℃で加熱する。そのテープを接着剤側を上にして傾斜した走路上に置く。きれいなボールベアリングを傾斜の頂上から離し、接着剤上を止まる迄ころがす。ボールと接着剤とが接触した中心から傾斜の終り近く迄の距離を測定する。停止距離の5回測定値の平均を粘着性値として記録する。

上で述べた如く、未硬化軟化状態の重合体層は約200cmより大きなボール転がり距離を示し、最大のビーズ充填度を達成するためには「タック・ローリング・ボール法」に従つて23℃、相対湿度50%で測定して約600cmより大きなボール

転がり距離を示すのが好ましい。

本出願人は、本発明のシートでは、未硬化重合体ビーズ結合層の非粘着性により、微小球は理論的最大値の少なくとも約80%、好ましくは少なくとも約90%の濃度でシートへ導入することができるを見出している。本発明のシートで微小球の濃度が一層大きいことは、入射光の鏡状反射性層上へ集中する光の%数が一層高く、それによつて光源の方へ反射して戻る光の%数が一層高いことを意味する。埋め込みレンズシートの最も普通の商業的品種のものは入射光1ルクス当りシート1 $m^2$ 当り8~130カンデラ(candella)(又は燭光/ft $^2$ /ルーメン)の典型的逆行反射性輝度を示しているのに対し、本発明のシートは通常約150以上、好ましくは少なくとも約200(カンデラ/ $m^2$ /入射光ルクス)の輝度を示すことができる。之等の測定は5°の入射角でシートを照らし、0.2°の発散角で逆行反射度を測定する標準条件で行われる。

更に上で論じた如く、特別な重合体ビーズ結合

トが上昇するに従つて一層重要になつてくる。

第1図は特別の重合体ビーズ結合層14を用いた埋め込みレンズ逆行反射性シートを例示している。シート10の構造はシートの外側前面を形成する透明硬質被覆10；透明上面被覆12；熱硬化ビーズ結合層14に埋め込まれた透明微小球レンズ13、典型的にはガラスビーズの単層；微小球の後の曲面に従うような仕方で微小球レンズ13の後面に適用された隔離層15；隔離層15上に蒸着した鏡状反射性層16；及び反射性層16を覆う接着剤層17シートに入射する光線は層11、12及び14を通過して微小球13に達し、それらの微小球は適当に配置された鏡状反射性層16上に大体入射光の焦点を結ばせるレンズとして働く。それによつて光線は、それらがシートへ進んだのと実質的に同じ路に沿つてシートから反射されて戻つてくる。

特別のビーズ結合層14を別として、第1図に示した構造は従来のもので、その形成法は当分野ではよく知られている。

組成物を用いた逆反射性シートは、優れた化学的及び物理的性質を与える。熱的に硬化した重合体ビーズ結合層は、次の諸性質を全てもつように配合することができる。大きな衝撃抵抗；低温可撓性、即ち150℃より低く、好ましくは0℃より低いガラス転移温度( $T_g$ )；高温安定性、即ち100℃より大きく、好ましくは150℃より高い温度での安定性；150 $Kg/cm^2$ 、好ましくは200 $Kg/cm^2$ より大きな抗張力；優れた伸び性、即ち100%の伸び、好ましくは150%より大きな伸び；テトラヒドロフラン及び塩化メチレンの如き激しい溶剤に対してさえも示す溶剤抵抗性；外的環境に曝した時の劣化及び摩耗に対する抵抗性；及び外的環境に曝した時の黄色化に対する抵抗性を伴う光学的きれいさ。

更に本発明の重合体ビーズ結合組成物は、100%固体から構成されるようにすることができる。即ち之等の組成物は、汚染防止基準に合うように炭化水素放出量を最低に維持することが望まれる場合に有用である。更にこの因子は、溶剤のコス

#### 透明硬質被覆

透明硬質被覆11は任意的なもので、耐摩耗性の透明な重合体被覆であり、それは逆反射性シートに対し外側に使い耐候性を与える。硬質被覆11はメチルメタクリレート樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル、セルロースアセテートブチレート等々の如きどんな適当な透明重合体に基く材料からでも作ることができる。之等の樹脂は揮発物を含まない液体、或は溶液或は分散物として適用することができる。それら材料は非反応性でもよく、或は反応して架橋された比較的不溶性且つ不融性の状態になつてもよい。透明硬質被覆11は約0.002~0.03mmの厚さであるのが好ましい。

#### 透明上面被覆

透明上面被覆12は下にある反射性ビーズのための耐摩耗性で耐候性の保護被覆にもなっている。上面被覆12は以下に詳細に記述するように、ビ

ーズ結合層14を形成するのと同じ重合体であるのが好ましい。別法として、アミノプラスト架橋されたポリエステル及びポリイソシアネート架橋ポリエステル、アクリル重合体、アクリル共重合体、可塑化ポリ塩化ビニル重合体及び共重合体の如き他の透明な重合体に基く材料を上面被覆12として成功裡に用いることができる。上面被覆12は約0.02mm〜0.065mm厚である。

#### 重合体ビーズ結合層

ビーズ結合層14は、シートに改良された反射性をもたせることができるのはこの層の独特の特性であるという点で、例示された逆行反射性シートに臨界的に貢献する。ビーズ結合層14は尿素及び(又は)ウレタン結合からなる重合体層であり、それは実質的に不融性及び不溶性の状態へ反応或熱的に硬化されている。ビーズ結合層14は、

- (a) イソシアネート基が中に配合されている重合体化合物で、その遊離のイソシアネート基の実質的部分が、ブロックされているか、マスクされているか或は加熱によつて除去できる成分

るため、加熱によつて除去できる成分の約 $\frac{1}{3}$ 以下を除去するのに充分な時間、上昇させた温度で反応させ、そして

- (c) 均質な被覆組成物が得られる迄、その上昇させた温度で反応を維持する、

諸工程からなる。

得られた均質な被覆組成物は室温に冷却して保存してもよく、或はすぐに以下に記載の仕方で用いてもよい。

#### イソシアネート官能重合体出発化合物

上記工程(a)で言及したイソシアネート官能重合体出発化合物は、イソシアネート末端ポリウレタン化合物であるのが好ましい。市販のイソシアネート末端ポリウレタン化合物には、E.I. デュポン・ヌマーズ・アンド・カンパニー社からアジブレン(Adiprene) L-100として入手できるポリオキシテトラメチレングリコールとトルエンジイソシアネートとの重合体、及びE.I. デュポン・ヌマーズ・アンド・カンパニー社からアジブレン LW-520として入手できるポリオキシテトラ

に結合している重合体化合物と、

- (b) イソシアネート基のための架橋剤、又はイソシアネート基に加熱した時他のイソシアネート基と架橋する能力をもつたイソシアネート基を与える触媒、

からなる均質な被覆組成物を熱的に硬化することにより調製されるのが好ましい。

未硬化の均質なビーズ結合組成物を調製する好ましい方法は、

- (a) イソシアネートが末端になつているか又はイソシアネート基が配合されたイソシアネート官能重合体化合物で、イソシアネート基の実質的部分が、ブロックされているか、マスクされているか又は加熱によつて除去できる成分或は薬剤に結合しているイソシアネート官能重合体化合物を与え、
- (b) 架橋剤、好ましくは結晶質ポリオール架橋剤をそのマスクされたイソシアネート官能重合体化合物に添加し、この混合物を、架橋剤とイソシアネート官能重合体とを部分的に反応させ

メチレングリコールとメチレン-ビス-(4-シクロヘキシルイソシアネート)との重合体が含まれる。別法として、イソシアネート末端ポリウレタンは当分野でよく知られた方法で調製することができる。例えば、米国特許第4,211,804号；第3,933,725号、及びE.N.ドイル(Doyle)著「ポリウレタン製品の発展の利用」(The Development and Use of Polyurethane Products)(McGraw-Hill社出版)(1971)第93〜124頁には、イソシアネート末端ポリウレタンの製造法が記載されている。

一般に、ポリウレタンの製造は、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ末端ポリエステル、アクリルポリオール、ポリエステルアミド、又は他の多官能活性水素化合物と、ジイソシアネート又は他のポリイソシアネートとを、好ましくは過剰のポリイソシアネートを用いて反応させることを含んでいる。ポリウレタンを製造するのに有用な方法のいくつかの詳しい記載は、J.H.サウンダーズ(Saunders)及びK.G.フリッツユ

(Prisch) 著「ポリウレタン類：化学と技術」  
 Polyurethanes : Chemistry and Technology  
 第Ⅱ部 (Interscience, New York) (1964)、特に第8頁～第49頁及びそこに引用されている種々の文献に見出すことができる。

イソシアネート末端ポリウレタン化合物の製造に有用なポリオール類は、ジオール、トリオール及びそれらの組み合わせである。そのようなポリオールには、米国特許第3,583,943号；第3,846,378号；第4,046,744号及び第3,248,371号に記載されているものが含まれる。他の有用なポリオール類はE.N. ドイルにより「ポリウレタン製品の発展と利用」(McGraw-Hill)(1971)で教示されている。好ましいポリオールにはオキシランとラクトンから製造されたヒドロキシ末端線状ポリオールが含まれる。之等の好ましいポリオールの例は、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、及びポリカプロラクトンジオールとして知られている2,2'-オキシビスエタノールの2-オキセパノ

有用なポリイソシアネートはドイルにより、上記「ポリウレタン製品の発展と利用」中に教示されている。

最適の低温可撓性、優れた耐久性及び黄色化傾向の減少を示す硬化ポリウレタンビーズ結合層を製造するためには、線状ジオールと脂肪族ジイソシアネートを用いてイソシアネート末端ポリウレタン重合体を製造することが好ましいことが見出されている。特に好ましい線状ジオールは、約500～2,000、好ましくは500～1,000の分子量をもつポリカプロラクトンである。特に好ましい脂肪族ジイソシアネートには4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、イソフロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、及びテトラメチレン-1,4-ジイソシアネートが含まれる。

ポリイソシアネート対ポリオールの当量比は、

ン量合体である。

有用なポリイソシアネートは、ポリウレタン合成で一般に用いられているものであり、就中、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソフロンジイソシアネート、4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート等の如き脂肪族及び脂環族ジイソシアネート；トルエンジイソシアネート及び4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート；及びトリイソシアネートの如き高級ポリイソシアネート、例えばモーベイ・ケミカル社(Mobay Chemical Co.)からデスマデュール(Desmodur) Nとして市販されている1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートのビユイレット(bisuret)である。イソシアネート末端重合体を形成するのに有用な他のイソシアネートは、米国特許第3,846,378号；第3,621,000号；第3,926,875号；第3,993,849号；第4,046,744号及び第3,694,389号に記載されている。更に他の

わずかに過剰のポリイソシアネートから大過剰のポリイソシアネート迄、即ち約1.01:1.00のNCO/OHの当量比から4.00:1.00のNCO/OH比迄変えてもよい。NCO/OHの当量比が2:1であるのが好ましい。

更に、イソシアネート末端ポリウレタン重合体を製造するのに、典型的なウレタン合成触媒を用いるのが好ましい。触媒の例は、ドイルにより上記「ポリウレタン製品の発展と利用」中に記載されている。好ましい触媒は、錫、亜鉛、マンガ、コバルト及びジルコニウム化合物の如きジイソシアネートの三量化を促進しないものである。第三級アミンも、もしそれらが非三量化の要件を満足するならば用いてもよい。錫と亜鉛の金属触媒が特に好ましく、2-エチルヘキサン酸亜鉛とジブチル錫ジラウレートの組合せが最も好ましい。

ウレタン合成触媒は配合物の固形物含有量に基づき、約0.01～2.0重量%の範囲内にあるのが好ましく、0.05重量%の濃度が最も好ましい。硬化ポリウレタン膜の最適物理的強度を得るために

は、0.05重量%の錫と0.15重量%の亜鉛との組み合わせである触媒を用いるのが最も好ましい。

もし望むなら、ベンゼン、トルエン、キシレン又は同様な未反応炭化水素の如き反応に不活性な溶剤を固形物の約50重量%迄の濃度で反応混合物中に存在させてもよい。勿論、100%固形物の組成物を調製したい場合には、非反応性溶剤を含有させることは望ましくない。もし溶剤を用いるならば、薄い膜として表面に被覆した時、蒸発するように、充分低い沸点のものであるべきである。好ましい溶剤には、2-エトキシエチルアセテート、2-(2-エトキシ)エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、トルエン、キシレン、エチルアセテート、ブチルアセテート、アミルアセテート、他の同様なエステル類、ケトン類、塩炭化溶剤、ニトロ脂肪族溶剤ジオキサン等が含まれる。

イソシアネート末端ポリウレタン化合物の外に、イソシアネート官能アクリルの如き他のイソシアネート官能重合体を重合体出発化合物として用い

り除去できる基又は部分へ結合されているか、ブロックされているか、或はマスクされている。

「実質的部分」とはイソシアネート官能基の約70%より多くの部分、好ましくは99%より多く、最も好ましくは99.9%より多くがブロック又はマスクされていることを意味する。

イソシアネートプロツキング剤は当分野でよく知られている。例えばフェノール型、ラクタム型、粘性メチレン型、アルコール型、メルカプタン型、酸アミド型、イミド型、アミン型、イミダゾール型、尿素型、カルボネート型、イミン型、オキシム型、及びサルファイト型の既知のプロツキング剤を用いることができる。フェノール型、オキシム型、ラクタム型及び粘性メチレン型のプロツキング剤が本質的に有利に用いられる。

本発明の実施で用いることができるプロツキング剤の特別の例には次のようなものがある。

(a) フェノール型プロツキング剤

フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフ

てもよい。イソシアネート官能アクリルの製造法は当分野でよく知られており、米国特許

第4,301,257号、第4,291,632号、

第3,929,744号及びJournal of Applied Polymer Science, 20, 3305~3311 (1976)に記載されており、それら全ては参考のためここに記載してある。更に既知の反応法によつてイソシアネート官能重合体に変えることができる重合体も、重合体出発材料として有効に用いることができる。例えば、アミン官能重合体は、エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー (Encyclopedia of Chemical Technology) (John Wiley and Sons, New York, New York) (1981) 第13巻、第799頁〜第807頁に記載された方法によつてイソシアネート官能重合体に変えることができる。この文献は参考のためここに記載する。

マスティング剤又はプロツキング剤

重合体出発化合物のイソシアネート官能基 (functionalities) の実質的部分が、加熱によ

エノール、*o*-ブチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸エステル、2,5-ジ-*o*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン等。

(b) ラクタム型プロツキング剤

$\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタム等。

(c) 活性メチレン型プロツキング剤

ジエチルマロネート、ジメチルマロネート、エチルアセトアセテート、メチルアセトアセテート、アセチルアセトン、*o*-ブチルアセトアセテート等々。

(d) アルコール型プロツキング剤

メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*o*-ブチルアルコール、*n*-アミナルアルコール、*o*-アミナルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレン

リコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノールグリコール酸、グリコール酸エステル、乳酸、乳酸エステル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、エチレンクロコビドリン、エチレンプロモビドリン、1,3-ジクロロ-2-プロパノール、 $\omega$ -ヒドロペルフルオロアルコール、アセトシアノヒドリン等々。

(g) メルカプタン型プロツキング剤

ブチルメルカプトン、ヘキシルメルカプトン、 $\gamma$ -ブチルメルカプトン、 $\gamma$ -ドデシルメルカプトン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフエノール、メチルチオフエノール、エチルチオフエノール等々。

(h) 酸アミド型プロツキング剤

アセトアニリド、アセトアニシダイド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミ

エチレンイミド等々。

(m) オキシム型プロツキング剤

フォルムアルドキシム、アセタルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノキシム、ベンゾブエノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等々。

(n) サルファイト型プロツキング剤

重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム等々。

更に別のイソシアネートプロツキング剤はドイツにより「ポリウレタン製品の発展と利用」中に教示されている。

丈夫で耐久性のあるビーズ結合層を作るための好ましいプロツキング剤はオキシム又は活性メチレン型プロツキング剤である。最も好ましいプロツキング剤はメチルエチルケトキシム、エチルアセトアセテート及び $\gamma$ -ブチルアセトアセテートとして一般に知られている2-ブタノキシムである。

イソシアネート官能重合体中に存在するプロツキング剤対イソシアネート当量の当量比は、約

ド、アセタミド、ステアリルアミド、ベンズアミド等々。

(g) イミド型プロツキング剤

サクシンイミド、フクールイミド、マレイミド等々。

(h) アミン型プロツキング剤

ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミン等々。

(i) イミダゾール型プロツキング剤

イミダゾール、2-エチルイミダゾール等々。

(j) 尿素型プロツキング剤

尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、1,3-ジフェニル尿素等々。

(k) カルバメート型プロツキング剤

フェニルN-フェニルカルバメート、2-オキサゾリドン等々。

(l) イミン型プロツキング剤

0.7 ~ 1.5 の間が好ましくは、最も好ましくは1.0 ~ 1.1 である。もしプロツキング剤がイソシアネート当量に対し約0.7当量より多いプロツキング剤の濃度で存在はしていないならば、ゲル化が重合体と架橋剤とを混合することにより早過ぎる状態で起きるであろう。

一般にプロツクされたイソシアネート官能重合体はプロツキング基とイソシアネート官能重合体とを混合することにより製造され、このことは参考のためここに入れた前述の「ポリウレタン：化学と技術」中にサウンダーズ及びフリツシュが記述しており、又前述の「ポリウレタン製品の発展と利用」中にドイツが記述している。プロツクされたイソシアネート重合体の製造を記述した別の文献には、米国特許第4,242,248号、第4,280,944号及び第3,830,785号に含まれており、それら全ては参考のためここに記載してある。もし望むならベンゼン、トルエン、キシレン或は同様な非反応性炭化水素の如き、反応に不活性な溶剤を用いてもよい。別法として、E.I.



デュポン・ド・ヌマーズ・アンド・カンパニーから入手できるアジプレン B - 16 の如き市販のブロックされたイソシアネートポリマーを用いてもよい。

重合体のイソシアネート官能基をブロックするためによく知られたブロック剤を用いることに対する別法として、加熱によつて除去できるマスク (mask) を付加したイソシアネート官能基を本来含む重合体材料を用いてもよい。例えば熱及びウレタン及び(又は)尿素結合を含む硬化重合体をもたらす架橋剤の存在で開環付加反応に入る二組以上の環状ニトリル官能基を含む環状ニトリル付加物である。環状ニトリル付加物の製造は、米国特許第 3,531,425 号; 第 3,652,507 号; 第 3,702,320 号及び第 4,049,007 号に記載されている。これらの特許は全て参考のためここに記載するものである。

#### 架橋剤

未硬化ビーズ結合組成物を調製する上述の好ましい方法の工程(c)では、架橋剤とブロックされた

結晶質ポリオールである。前に述べた如く、結晶質ポリオールはこれ迄ウレタン又は尿素結合を含む重合体の製造には有用ではなかつた。なぜならそれらは、そのような重合体に必要な溶剤系であるアプロテック溶剤に実質的に不溶だからである。しかし、共願の米国特許出願 Serial No. 33,810 (参考のためここに挙げる) 中に記載され、後でも述べる方法では、結晶質ポリオール架橋剤のアプロテック溶剤中での溶解度が制約されている問題を解決し、これらの架橋剤を本発明で有用なビーズ結合層の合成に用いることができるようにしている。これは部分的にマスクを外されたイソシアネート官能重合体と架橋剤との反応が、マスクが外れた重合体と部分的架橋剤官能基とからなるオリゴマーを生ずるという事実によるものと考えられる。このオリゴマーは残りの架橋剤のための有効な可溶性化剤として働き、結晶質ポリオールを含む均質な被覆組成物を生じさせる。

結晶質ポリオール架橋剤は、アミン、カルボキ

た又はマスクされたイソシアネート官能重合体を、イソシアネート官能基の  $\frac{1}{3}$  以下のブロックを外すか又はマスクを外すのに充分な上昇した温度で部分的に反応させる。反応を起させる上昇した温度は、特定のブロック剤又はマスク剤のためのほぼ最低の分解温度であるのが好ましい。最低の分解温度は、重合体化合物のイソシアネート基の約 0.1% より多くのものがブロックを外されるか又はマスクを外される温度である。特定のマスク剤のためのこの温度は、重合体化合物の赤外スペクトル中にイソシアネート基吸収が現われる温度を決定することにより見出すことができ、その重合体化合物は、遊離イソシアネート基の実質的に全て、即ち約 99.9% より多くのものが特定のマスク剤でマスクされている。一般に最低の分解温度は約 90°C ~ 260°C の間にあるであろう。最低の分解温度より高い温度を用いてもよいが、温度が高くと反応を制御しにくくなり、重合体の早過ぎるゲル化をもたらすであろう。

好ましい架橋剤は三つ以上の活性水素基を有す

シル或はメルカプト官能基又はそれらの組合せをもつていてもよく、1モル当りの活性水素基の全数は3に等しいかそれより大きいようになっている。

特に好ましい架橋剤は低分子量、即ち約 500 より小さな結晶質ポリオールである。なぜならそれらは最も望ましい物理的性質をもつ硬化被覆を与えるからである。特にトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリトリール、トリメチロールプロパン及びトリメチロールエタンによつて架橋された硬化被覆が、外的環境に曝した時、黄色化に対し一層抵抗性をもち、従来技術で既知の架橋重合体ウレタン又は尿素被覆のいずれよりも一層耐久性があり、一層拡張できるものである。

他の有用な低分子量結晶質ポリオールには、トリス(ヒドロキシメチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル)イソシアヌレート、及びトリス(2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートの如きイソシアヌレ

ートが含まれる。更に有用な低分子量ポリオールは、グリセロールの第二炭素原子に低級アルキル ( $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ) 基を置換することによつて生成したトリオール類である。そのようなトリオール類にはトリメチロールエタン等が含まれる。

一層分子量の大きな、即ち500より大きな結晶質ポリオールは、特に好ましいわけではないが、有用な架橋剤である。有用な高分子量架橋剤は、ラクトンとオキシランとをグリセロール又はイソシアヌレートトリオールへ付加縮合することによつて生成されたトリオールである。これらのトリオールの中には、ポリカプロラクトンポリオール、ヒドロキシアルキルイソシアヌレートのポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレン誘導体が含まれる。

不溶性架橋剤とブロックされたイソシアネート官能重合体との反応は、不活性有機溶剤を入れて、或は入れずに行うことができる。反応混合物が均質になつた後、反応を、未反応の架橋剤の残りを溶解するのに十分な量の可溶性オリゴマーが確実に形成されるのに十分な時間、上昇させた温度で継続させる。通常温度に依り約20～90分間加熱することで、十分な可溶性オリゴマーが形成されるのを確実にするのに充分である。次に均質な溶液を室温へ冷却し、貯蔵するか又は直ちに

使用する。もし形成された可溶性オリゴマーの量が不充分ならば、不溶性架橋剤は冷却で沈殿し、不均質混合物を形成するであろう。この問題は十分な量の可溶性オリゴマーが形成される迄、上記混合物を加熱することにより修正することができる。

アプロテック溶剤に不溶性の架橋剤が好ましいが、アプロテック溶剤に可溶性の架橋剤も硬化ビーズ結合層をつくるのに用いてもよい。アプロテック溶剤に可溶性の有用な架橋剤には、ポリヒドロキシ官能ポリエステル、アクリレート、メタクリレート、ポリビニルブチラル又はポリビニルホルマール及びポリチオールの如きポリオール、及びポリアミン、特に第一級アミンが含まれる。

しかしポリアミンは、ポリアミンと架橋したポリウレタンが保存安定性及び被覆寿命の点で低下を示ので好ましくない。

別法として、架橋の他の手続には普通の水分硬化が含まれ、周囲の水分が遊離のイソシアネート

基と相互作用を起して尿素結合を形成する。更に米国特許第2,977,369号に例示されているように、マスクを外したイソシアネート官能重合体を、ジ-又はポリ-エポキシドで架橋し、2-オキサゾリジオン架橋を含む熱硬化ポリオールを生成させてもよい。その特許は参考のためここに記載するものである。

架橋剤の活性水素に対するイソシアネート基 (ブロックされたものとされないものと両方) の当量比は、約0.8 : 1.0 ~ 2.0 : 1.0の範囲にあるが好ましく、最も好ましいのは約1.0 : 1.0である。均一な被覆組成物を製造する時には、全ての架橋剤をマスクされたイソシアネート官能重合体に添加してもよい。任意的に、この段階ではほんの一部、例えば2～10%を添加しさえすればよく、残りを硬化時に被覆組成物へ添加してもよい。

中に配合されたイソシアネート基を有するポリオールは、多官能架橋剤を添加することなく、実質的に不融性及び不溶性の状態へ反応或は架橋し

てもよい。例えばブロックしてないイソシアネート官能重合体はイソシアネート末端触媒を使用し、架橋し、イソシアネート架橋を生じさせてもよい。イソシアネート末端触媒は米国特許第4,136,240号(参考のためここに記載する)に記載してある。このようにして、イソシアネート官能重合体はそれ自身架橋剤として働く。

上面被覆12及びビーズ結合層14に關し、之等の層を構成する組成物は、それらに付加的耐候性を与えるため、紫外線吸収剤と酸化防止剤を含んでいるのが好ましい。有用な紫外線吸収剤及び酸化防止剤及びそれらの濃度は当分野ではよく知られている。

更に、よく知られた流動剤を上面被覆及びビーズ結合組成物の両方に、被覆の滑らかさを与えるため用いてもよい。滑らかな被覆は、散乱による光の損失を少なくするため、一層高い反射をもたらし。

ビーズ結合層は固形物100%の組成物から形成するのが好ましいが、固形物100%の組成物

を用いることが埋め込みレンズシートにとつて好ましいが、上面被覆とビーズ結合層とを上述の重合体の一つの層として組み込むことができることは分るであろう。亦任意に、透明硬質被覆11、上面被覆12及びビーズ結合層14を一つの層構造として組み込んでよい。しかしそのような構造は、個々の硬質被覆、上面被覆、及びビーズ結合層を有する構造よりも引裂き強度が低い硬化逆行反射性シートをもたらし。

#### 微小球レンズ

透明微小球レンズ13は、径が約200ミクロンを越えず、好ましくは20~120ミクロンの径、最も好ましくは60~90ミクロンのガラスビーズである。径の範囲が狭くなればなる程一層均一になり、シートの性質は一層よくなる。平均ビーズ径からの好ましい径分布は、 $\pm 10$ ミクロンであるべきである。平均ビーズ径からの最も好ましい径分布は $\pm 7.5$ ミクロンである。埋込み型シートに対しては、ガラスビーズの屈折率は好ましくは2.2~2.3であり、最も好ましいのは約

の粘性は或る被覆法にとつては高過ぎるかも知れない。重合体ビーズ結合組成物の粘度は、不活性で比較的揮発性のプロテック(protic)溶媒を添加することにより調節し、特定の被覆法に対し適当な粘度範囲を達成するようにしてもよい。そのような溶媒にはブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール及び2-ブトキシエタノールの如き低級アルコールが含まれる。ほとんどの被覆操作に対しては、溶媒含有量は約50重量%より大きくする必要はなく、約10~40重量%であるのが好ましい。

硬化ビーズ結合層14を得るために、上述の均質な被覆組成物は、0.01~0.065mm厚として適用され、用いられた特定のブロッキング又はマスキング基の最低分解温度に少なくとも等しい温度へ加熱することによつて標準硬化にかける。この温度は通常約100~160℃であろう。硬化に必要な時間は、硬化温度に依存し、通常約10分~16時間である。

透明上面被覆12とビーズ結合層14の両方を

2.23である。

樹脂とガラスの接着をよくするためにビーズ表面の化学的処理を当分野で知られている如く用いてもよい。更にガラスビーズをフルオロカーボン処理すると、米国特許第3,222,204号に記載の如く、ビーズ半球沈下を達成し、均一なビーズ埋設を得るのに役立つことができる。

#### 隔離被覆

隔離被覆15はポリビニルブチラールアクリル樹脂又はポリエステル樹脂の如きアミノプラスチック架橋樹脂からなるのが好ましい。特に好ましい隔離被覆15は、尿素ホルムアルデヒド又はメラミンホルムアルデヒドで架橋されたポリビニルブチラールからなる。隔離被覆15の厚さは、微小球の屈折率対硬質被覆上面被覆の屈折率の比率、及び微小球の径に依存するであろう。隔離被覆は、微小球を通過する光線に対しほぼ焦点面の所に鏡状反射性層16を配置できるような充分な厚さをもたなければならない。或る場合には、高屈折率微小球と、低屈折率の透明被覆と上面被覆層との

適切な組み合わせにより、隔離層は不必要になり、鏡状反射性層を直接微小球に適用してもよい。しかし隔離被覆15は通常存在し、一般に約0.005～0.020mm厚である。

#### 反射性層

第1図に例示した如く、反射性層16が隔離層15の下にある。下にある適切な反射性部材には、銀、アルミニウム等々の如き均一な厚さの金属付着物が含まれる。しかし金属による反射性層を形成する代りに、ビンガム(Bingham)による米国特許第3,700,305号に教示されている誘電体被覆を用いることができる。反射性層16の厚さはいわれた特定の金属に依存し、好ましくは約20～100nmであるのが好ましい。離れた反射性層16を与える別法として、鏡状反射性顔料を層17の如き層に添加してもよい。

#### 接着剤層

接着剤層17は感圧性又は、熱或は溶剤により活性化する接着剤でよい。接着剤17は約0.01mm～0.06mm厚の感圧アクリル接着剤であるのが

好ましい。接着剤は一般に剥離剤被覆裏打紙上に溶液から被覆し、乾燥し、次いで反射性層16へ積層してある。別法として、接着剤は直接反射性層16に適用し、剥離剤被覆裏打紙をその接着剤層17に積層して逆行反射性製品を完成してもよい。

本発明の方法により作られた逆行反射性シートは、上面被覆12、ビーズ結合層14及び隔離層15が未着色で透明である時に最も明るく反射しその場合、シートは一般に反射性層16の金属外観によつて起される銀又は灰色外観を有するであろう。しかし着色シートを、隔離層16、ビーズ結合層14又は上面被覆12中に染料又は透明顔料を入れることにより製造することができる。

#### 埋め込みレンズシートの製造法

第1図の埋め込みレンズ構造体を製造する典型的方法は次諸工程からなる。

組成物の層を適用する。そのビーズ結合組成物は、

- (a) 遊離のイソシアネート基の実質的部分が、加熱によつて除去することができる薬剤又は置換基によつてマスクされたイソシアネート官能重合体化合物と、
- (b) イソシアネート基のための架橋剤又は加熱した時、他のイソシアネート基と架橋することができるイソシアネート基を与える触媒、とからなる均質な被覆組成物からなる。
- (3) 透明微小球レンズ13の単層を未硬化ビーズ結合層14へ適用する。
- (4) ビーズ結合層14を一般に45～90℃の温度に加熱することにより軟化すると同時に、わずかな圧力を適用してレンズの周りに樹脂を毛管現象的に上昇させて、その軟化したビーズ結合層中にレンズを径の30～40%迄埋込むようにする。
- (5) ビーズ結合層14を、加熱によつて除去できるマスキング剤のための最低分解温度に少なく

- (1) 滑らかな表面の剥離裏打上に、例えば被覆、積層又は噴霧により透明な上面被覆を適用する。
- (2) 上面被覆12上に未硬化重合体ビーズ結合組

とも等しい温度へ、その重合体ビーズ結合層を硬化するのに充分な時間加熱することによつて熱的に硬化する。

- (6) 微小球の周りにカップ状になつた外側表面を有する隔離層15で微小球13の露出した部分を被覆する。
- (7) 鏡状反射性層16を隔離層15のカップ状になつた表面に、典型的には真空蒸着法により適用する。
- (8) 透明上面被覆12から、滑らかな表面をした剥離裏打を剥ぎ取る。
- (9) 典型的な具体例として、鏡状反射性層16上に接着剤層17を適用する。
- (10) 剥離裏打を除去して残つた露出した上面被覆上に、透明硬質被覆11を適用する。

特別なビーズ結合層に関する工程(2)、(4)及び(5)を除けば、埋込みレンズ構造体を製造する方法は当分野でよく知られており、パーマキストその他による米国特許第2,407,680号のような従来法の特許により教示されている。上記方法の工程

(4)に關し、ビーズ結合層はビーズをその中に埋め込むことができるように軟化できなければならない。本発明のビーズ結合のための軟化範囲は、重合体のための結晶融点と、ブロッケン又はマスキング剤のための最低分解温度との間である。前述の如く、マスキング剤のための最低分解温度は約90~260℃、一般に約125~140℃の間にあるであろう。重合体ビーズ結合層のための結晶融点は、通常約45~80℃の間にあるであろう。従つて一般にビーズ結合層は45~90℃の温度に加熱することにより軟化される。

充填圧力を例えば加熱された充填ローラーにより適用し、微小球の周りに樹脂を毛細管現象的に上昇させるのを助けることが特に重要である。なほ本発明の未硬化ビーズ結合組成物は、加熱されると架橋し、それらの流動性及び熱可塑性を失うからである。従つてもし充填圧力を適用しないと、微小球は永久的なやり方で結合層に接着できなくなることがある。

上で述べたことは埋め込みレンズ型逆行反射性

する。更にこの例は、本発明の未硬化の軟化したビーズ結合層の比較的非粘着性の特性を例示している。

埋め込んだレンズを用いた逆行反射性シートを二種類製造した。一つはビーズ結合層14として本発明により製造された未硬化ポリウレタン被覆組成物を用い、他方は従来法のメラミン架橋ポリエステル樹脂を用いた。

両方の種類のシート共、架橋アクリル共重合体で被覆された剥離紙基体からなる担体に、未硬化上面被覆12を被覆した。上面被覆は次のものからなる均質なポリウレタン被覆組成物であつた。

(a) 下に記載する手順(A)に従つて製造されたポリウレタン被覆組成物60重量部、

(b) 下に記載する手順(B)に従つて製造されたポリウレタン被覆組成物40重量部、

(c) 下に記載する手順(C)に従つて製造されたブロックされたポリウレタン被覆組成物15重量部、及び

(d) エチレングリコールエーテルアセテート

シート材料の典型的な製造方法であるが、本発明の特別なビーズ結合組成物を用いて、他のよく知られたシート製造方法を用いてもよい。埋め込みレンズシートでは、シートの前面が濡れていても乾いていてもそれには関係なく入射光が鏡状反射性層に焦点を結ぶので、埋め込みレンズ反射性シートを製造するのに本発明の方法を用いるのが好ましい。しかし、カプセルで包んだレンズを用いたシート又は露出したレンズを用いたシートに、本発明のビーズ結合層を使用することもできる。マッケンジー (McKenzie) の米国特許

第3,190,178号によつて教示されているように、包まれたレンズを用いた逆行反射性シートでは、本発明のビーズ結合組成物は結合層として有用である。

本発明について、次の埋め込みレンズ逆行反射性シートの製造例により更に記述する。

#### 実施例 1

次の例は本発明のビーズ結合層を用いて達成できる改良されたビーズ充填及び逆行反射性を例示

23.5部。

更に少量の酸化防止剤、紫外線安定化剤、流動剤を、当分野でよく知られているように組成物に添加した。

#### 手順 A

イソシアネート4, 4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート(150g、1.14当量)を、86.0gの2(2-エトキシ)エトキシエチルアセテート及び0.35gのジブチル錫ジラウレートと反応容器中で一緒にした。ユニオン・カーバイド社からニアクス(NiAx)ポリオールPCP-0200として市販されている分子量530のポリカプロラクトンジオール(169.0g、0.605当量)を2-エトキシエチルアセテート86.0gに溶解した。そのポリオール溶液を、約40~45℃の反応温度を維持しながら迅速な攪拌によつて窒素雰囲気下でイソシアネート溶液に添加した。この温度を3.5%の遊離イソシアネート(NCO)含有量が得られる迄維持した。次に赤外スペクトル中のイソシアネート(NCO)吸収が消える迄、メ

チルエチルケトキシム(43.2g、0.496当量)を40~45℃の温度を維持しながら反応混合物に添加した。次にトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネレート(42.3g、0.485当量)を固体粉末として反応混合物へ添加した。温度を115℃へ上昇させ、この温度を30分間維持した。粘度9.400センチポアズ、固形物含有量66.4重量%及び0.1%より少ない遊離イソシアネート含有量を有する均質なポリウレタン被覆組成物が得られた。

#### 手順B

このポリウレタン被覆組成物は、手順Aのポリカプロラクトンを同当量の分子量830のポリカプロラクトンジオール(ユニオンカーバイド社からニアクスポリオールPCP-0210として市販されている)で置き換えた点を除き、手順Aに従って調製した。

#### 手順C

イソシアネート4, 4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート(150g、1.14当量)

ズ結合組成物は、上面被覆12を形成したのと同じ均質なポリウレタン被覆組成物からなっていた。従来法のビーズ結合組成物は、油を含まない合成ポリエステル樹脂とアチル化メラミンホルムアルデヒド樹脂との混合物からなっていた。

ポリウレタンビーズ結合層から、それを150℃に加熱することによつて溶剤を除去した。このポリウレタンビーズ結合層の試料の粘着性を、「タック・ローリング・ボール法」PSTC-6を用いて測定した。5回の別々の試験についてボール転がり距離は約200~600cmであつた。

100℃の温度へ加熱したガラスビーズ13の単層を、ビーズ結合層を有するシートへ適用した。ガラスビーズは75ミクロンの平均径(分布±7.5ミクロン)を有し、表面がビーズと樹脂の接着をよくするため有機クロム錯化合物で処理され、均一なビーズの沈降を助けるためフルオロカーボンで処理されていた。ビーズ結合層を被覆した担体をガラスビーズで満たされた皿に通して引張ることにより、ガラスビーズ13をそのビーズ結合層

を86.0gの2(2-エトキシ)エトキシエチルアセテート及び0.35gのジブチル錫ジラウレートと反応容器中で一緒にした。ユニオンカーバイド社からニアクスポリオールPCP-0200として市販されているポリカプロラクトンジオール(160.0g、0.605当量)を2-エトキシエチルアセテート86.0g中に溶解した。次にポリオール溶液を窒素雰囲気下でイソシアネート溶液へ、迅速に攪拌しながら、反応温度を約40~45℃に維持しながら添加した。次に赤外スペクトル中のイソシアネート(NCO)吸収が消える迄、40~45℃の温度を維持しながら反応混合物へメチルエチルケトキシム(43.2g、0.496当量)を添加した。

この上面被覆組成物を約175℃の炉で約10分間熱的に硬化し、0.05mm厚の上面被覆12を形成した。

次に未硬化ビーズ結合組成物を、硬化した上面被覆12上に0.025mmの厚さに被覆した。本発明により作られた逆行反射性シートのためのビーズ

に適用した。ビーズを被覆したビーズ結合層を次に80~90℃に加熱すると共に圧力を充填ロールによつて加えて、ビーズ13をビーズ結合層14中にそれらの径の30~40%迄埋めた。担体が皿から出てきた後、その担体の背後に働いた棒によつて過剰のビーズを除去した。次にビーズ結合層を175℃へ約10分間加熱することによつて熱的に硬化した。

同様なやり方で、未硬化ポリエステル・メラミンビーズ結合層から、それを100℃に加熱することによつて溶剤を除去した。このビーズ結合層の試料の粘着性を、同じく「タック・ローリング・ボール法」PSTC-6を用いて測定した。5回の別々の試験についてのボール転がり距離は約25~75cmであつた。

ポリウレタンビーズ結合層と共に用いたものと全ゆる点で同じガラスビーズの単層を、ビーズ結合層を被覆した担体をガラスビーズが一杯になつた皿に通して引張ることにより、粘着性の未硬化ポリエステル・メラミンビーズ結合層に適用した。

担体が皿から出てきた後、担体の背後に働いたたき棒により過剰のビーズを除去した。ポリエステル・メラミン樹脂はビーズの周りに毛細管現象的に上昇し、ビーズは未硬化ポリエステル・メラミンビーズ結合層中にそれらの径の30～40%迄埋められた。次にビーズ結合層を、150℃に加熱することにより非粘着状態へ硬化させた。

次に溶剤中にポリビニルブチラル樹脂とブチル化メラミン樹脂を入れたものからなる固形物25%の樹脂溶液を、各シートのビーズ結合層14へ適用し、約10分間170℃で硬化して0.008～0.025mm厚の隔離被覆15を形成した。隔離被覆15に、約100nm厚のアルミニウム金属の反射性層16を真空蒸着により適用し、次にアクリル共重合体被覆担体を剥がした。次にシリコーン処理剥離膜打上に0.025mm厚のアクリル系感圧接着剤を塗布し、その接着剤被覆層を反射性層16に積層することにより接着剤層17を反射性層16に適用し、最終的な埋め込みレンズ逆行反射性シートを形成した。

特別なポリウレタンビーズ結合層を使用することによつて達成される反射率の値が一層大きいのは、ポリウレタンビーズ結合層中に含まれるガラスビーズの濃度が一層大きく、入射光のうち、鏡状反射性層上に焦点を結び、光源の方へ反射して戻される光の割合が一層大きくなっている結果である。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明によりつくられた埋め込みレンズ型反射性シートの拡大断面図である。

12 - 上面被覆、13 - ビーズ、15 - 隔離層、16 - 鏡状反射性層、17 - 接着剤層。

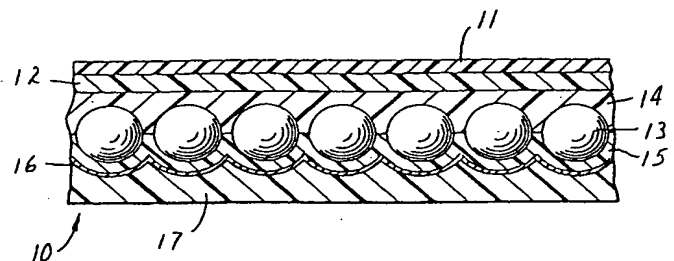
代理人 浅 村 皓

ビーズ充填密度を各々の種類のシートについて電子顕微鏡により決定した。5°の入射角及び0.2°の発散角での反射率を、ガンマー・サイアンティフィック社 (Gamma Scientific Inc.) からの遠隔光度計 I. C. 2000 型を用いて決定した。各々の種類のシートの結果を下の表 I に示す。

表 I

ビーズ結合層	ビーズ充填	入射5°、発散0.2°の反射率
ポリエステル・メラミン	60%	8～120 カンデラ/m <sup>2</sup>
ポリウレタン	80%	220～250 カンデラ/m <sup>2</sup>

表 I のビーズ充填は、75 ± 7.5 ミクロンの径の微小球について、理論的の最大充填の何%に当るかで表してある。本発明のポリウレタンビーズ結合層を有するシート中の微小球の濃度が増大しているのは、ポリウレタン樹脂が非粘着性で、ビーズ結合層が硬化してガラスビーズが埋められる前に、ガラスビーズを再配置することができ、一層密にビーズを充填することができるようになる事に起因するものと思われる。



第1頁の続き

⑫発 明 者 トーマス・ロイ・ボーデン  
アメリカ合衆国ミネソタ州セン  
ト・ポール3エム・センター  
(番地なし)

⑬発 明 者 レイモンド・エドワード・グル  
ンジンガー・ジュニア  
アメリカ合衆国ミネソタ州セン  
ト・ポール3エム・センター  
(番地なし)